

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07330934 A

(43) Date of publication of application: 19.12.1995

(51) Int. Cl. C08J 7/14

C08J 7/14, C23F 1/00, C23F 1/16

//C08L 71/12, C08L 77/00

(21) Application number: 06122362

(22) Date of filing: 03.06.1994

(71) Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

(72) Inventor: HOYA TAKAO

TANAKA ISAMU

(54) **TREATING METHOD FOR SURFACE OF  
POLYPHENYLENE ETHER-POLYAMIDE  
ALLOY RESIN MOLDING**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a treating method for the surface of the subject molding whereby a nondefective plated article with an excellent appearance without roughness due to etching can be obtd. even from a

resin article stained with oil or hand grease.

**CONSTITUTION:** In the pretreatment process for plating, a polyphenylene ether- polyamide alloy resin molding is subjected to a surface treatment which comprises three successive steps: the step of etching with an aq. hydrochloric acid soln., the step of degreasing with an aq. surfactant soln., and the step of again etching with an aq. hydrochloric acid soln.

**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-330934

(43)公開日 平成7年(1995)12月19日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/14	CEZ			
	CFG			
C 2 3 F 1/00		A 9352-4K		
		9352-4K		
1/16				
// C 0 8 L 71/12	LQP			

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-122362

(22)出願日 平成6年(1994)6月3日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 保谷 敬夫

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 田中 勇

三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社四日市総合研究所内

(74)代理人 弁理士 大塚 康徳 (外1名)

(54)【発明の名称】 ポリフェニレンエーテル/ポリアミドアロイ樹脂成形品の表面処理方法

(57)【要約】

【目的】 油汚れや手の脂の付着した樹脂製品についても不良のない良好なめっき製品を得ることが出来、かつエッチング荒れのない優れた表面外観を有するめっき製品を得ることが出来るPPE/PA樹脂の表面処理方法を提供すること。

【構成】 ポリフェニレンエーテルとポリアミドアロイ樹脂成形品にエッチング処理する工程を含むめっき前処理工程において、塩酸を含有する水溶液で処理するエッチング工程と界面活性剤水溶液で処理する脱脂工程と、更に塩酸を含有する水溶液で再び処理するエッチング工程とを順次施すポリフェニレンエーテル/ポリアミドアロイ樹脂成形品の表面処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリフェニレンエーテル／ポリアミドアロイ樹脂成形品に対するめっき前処理における表面処理方法であって、

塩酸を含有する水溶液で処理する第1エッチング工程と、

前記第1エッチング工程の後に界面活性剤水溶液で処理する脱脂工程と、

前記脱脂工程の後に、塩酸を含有する水溶液で再びエッチング処理する第2エッチング工程とを備えることを特徴とするポリフェニレンエーテル／ポリアミドアロイ樹脂成形品の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリフェニレンエーテル／ポリアミドアロイ樹脂（以下PPE／PA樹脂という）成形品の表面処理方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、プラスチックめっき製品の素材としてはABS樹脂が多く用いられている。しかし、ABS樹脂は耐熱性、耐衝撃性に劣り、かかる要求の厳しい製品に用いることが出来ない。一方PPE／PA樹脂は耐熱性、耐衝撃性に優れ、自動車外装部品をはじめ、種々の用途に用いられている。このPPE／PA樹脂のめっき方法については、例えば特開平2-38578号公報に示されているように、脱脂工程を行わずにクロム酸を含まない鉍酸によるエッチング処理を施す方法が知られている。ところが、かかる方法によるエッチング処理を施しためっき方法によると、成形やその後の取扱いによる油污れや手の脂等が付着した場合めっき膜の密着強度が得られず膨れを生じるという欠点を有する。また、ABS樹脂のめっきのようにエッチングの前で脱脂すると清浄な面もめっき膜の密着不良や膨れという問題が生じる。

【0003】また、PPE／PA樹脂の他のめっき方法としては、例えば、日本接着学会誌Vol. 26 (No. 1)、28 (1990)に示されているように、塩酸水溶液によるエッチング前に、クロム酸、硫酸を含む水溶液で処理する方法が知られている。この方法によれば、前処理として水性界面活性剤による脱脂工程を設けることが出来る。しかしながら、この方法によるエッチング処理を施したPPE／PA樹脂製品はエッチング層が深くなり過ぎ、表面荒れを生じるので、得られためっき製品の表面外観がABSめっき製品に比べ著しく劣ってしまうという欠点を有している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述した欠点を改良し、油污れや手の脂等の付着した樹脂製品についても不良のない良好なめっき製品を得ることが出来、かつエッチング荒れのない優れた表面外観を有するめっき

製品を得ることが出来るPPE／PA樹脂の表面処理方法を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明のPPE／PA樹脂の表面処理方法は以下の工程を有する。即ち、ポリフェニレンエーテル／ポリアミドアロイ樹脂成形品に対するめっき前処理における表面処理方法であって、塩酸を含有する水溶液で処理する第1エッチング工程と、前記第1エッチング工程の後に界面活性剤水溶液で処理する脱脂工程と、前記脱脂工程の後に、塩酸を含有する水溶液で再びエッチング処理する第2エッチング工程とを備えることを特徴とする。

【0006】本発明において、ポリフェニレンエーテルとポリアミドアロイ樹脂とは、ポリフェニレンエーテルおよびポリアミドを主成分とする組成物であって、例えば特開昭60-58463号、特開昭61-21146号、特開昭61-120855号、特開昭61-296061号、特開昭62-81449号、特開昭62-127339号、特開昭62-240354号、特開昭62-250050号、特開昭62-257962号、特開昭62-270654号、特開昭62-273256号、特開昭63-10655号、特表昭59-500771号、および特表昭61-502195号の各公報等に記載されているポリフェニレンエーテル／ポリアミド組成物をいう。

## 【0007】

【作用】以下本発明の実施態様の一例を工程順に説明する。本発明方法においては、PPE／PA樹脂成形品は、先ず次の三工程によってエッチング処理される。

【0008】すなわち、第一工程としては、36%塩酸を150~300ml/l含有する水溶液に1~10分間、20~50℃で浸漬する。ここで塩酸水溶液には必要に応じてカチオン、アニオンまたはアニオン系の界面活性剤が添加される。

【0009】添加される界面活性剤の例としては、カチオン系界面活性剤としては、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オキシエチレンドデシルアミン、オクタデシルアミン酢酸塩等が挙げられる。また、アニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート等が挙げられる。さらに、アニオン系界面活性剤としては、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等が挙げられる。これらの界面活性剤を含有させることにより溶解した樹脂の再付着を防止し、めっき被膜の密着・外観を更に向上させることが出来る。

【0010】また、このエッチング液には、必要に応じて無機塩が添加される。無機塩としては縮合リン酸塩

(たとえばトリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムなど) 硫酸ナトリウム、塩化ナトリウムなどが挙げられる。

【0011】次に、第二工程において、酸を含まない界面活性剤水溶液に、1~30分間、pH5~9、温度20~50℃で浸漬する。ここで用いられる界面活性剤は、上記のものと同様であるが樹脂成形品の汚れの種類によって適宜選択される。たとえば、ノイゲンET135(第一工業製薬株式会社製)等を濃度0.5~3%となるように添加する。

【0012】更に、第三工程として、36%塩酸を150~300ml/l含有する水溶液に1~10分間、20~50℃で浸漬する。必要に応じて第一工程と同様、界面活性剤や無機塩が添加される。第一工程と第三工程の塩酸濃度、界面活性剤や無機塩の種類、量は同じであっても、また、別々に選ばれても良く、特にこの点は制限されるものではない。

【0013】上記エッチング以降は、常法により順次増感、活性化、無電解めっき処理が施されるが、エッチング後、増感処理の前に、酸水溶液に浸漬されることが好ましい。酸としては限定されないが、36%塩酸10~100ml/l程度のものを用いることが好ましい。

【0014】増感・活性化処理は無電解めっきの触媒核となるパラジウムを樹脂表面に吸着させる処理であるが、その処理方法としては、通常ABS樹脂などのプラスチックめっきで使用されている。カタリストーアクセレーター法及びセンシタイザー・アクチベーター法またはポリアミド樹脂・スルホール基板等のめっきに使用されるパラジウム溶液浸漬-還元溶液浸漬法のいずれも使用できる。

【0015】ここで言うカタリストとは、パラジウムとスズのコロイドを塩酸または塩化ナトリウム等の塩化物あるいはそれらの混合水溶液に希釈した溶液で、処理条件としては、塩化パラジウム30mg/l以上、塩化第一スズ1g/l以上、塩酸30ml/l(36%HC1)あるいは、塩化ナトリウム10g/l以上の濃度で、20℃以上、1分以上浸漬するのが良い。水洗後、アクセレーター溶液に浸漬する。

【0016】アクセレーター溶液としては、塩酸、硫酸等の鉱酸水溶液及びそれらの混合水溶液、または水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ性水溶液及びそれらの混合水溶液が使用される。処理条件としては、塩酸溶液は30~150ml/l(36%HC1)、20~50℃、1~10分で、硫酸溶液は50~150ml/l(98%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、30~60℃、1~10分浸漬するのが良い。また、酸性水溶液のアクセレーターを用いた場合、アクセレーター浸漬後水洗し、アルカリ性の水溶液に浸漬することにより(ポストアクセレーター)、更に無電解めっきの樹脂への付き回\*  
第一工程(エッチング処理液)

\*りが向上する。ポストアクセレーター溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液が使用でき、処理条件としては、5~50g/l、10~40℃、0.5~5分浸漬するのが良い。アルカリ性水溶液のアクセレーターの使用条件は、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを5~50g/l、10~50℃、1~10分処理するのが好ましい。

【0017】センシタイザー・アクチベーターの処理条件としては、センシタイザーは塩化第一スズ0.5~50g/lを塩酸(36%HC1)0.5~100ml/lで溶解し、水で1lに合わせた後10~40℃、0.5~10分浸漬する。水洗後アクチベーターに浸漬するが、アクチベーターとしては、塩化パラジウム0.05~1g/lを塩酸0.05~100ml/l(36%HC1)に溶解し、水で1lに合わせた後、10~50℃、0.5~10分浸漬するのが好ましい。

【0018】パラジウム溶液浸漬-還元溶液浸漬法に用いるパラジウム溶液とは、無機あるいは有機のパラジウム塩を塩酸、硝酸等の鉱酸または酢酸、クエン酸等の有機酸に溶解したもの、あるいはパラジウムのキレート剤を含むアルカリ性溶液に溶解したものが使用出来る。水洗後、還元溶液に浸漬するが、還元溶液には次亜リン酸、アミノボラン、水素化ホウ素、ヒドラジン、ホルマリン等の還元剤及びそれらの塩類の水溶液を使用することが出来る。好ましい条件としては、塩化パラジウム0.05~1g/l、塩酸0.05~200ml/l、20~40℃、1~10分浸漬し、水洗後、次亜リン酸(50%溶液)5~200ml/l、20~40℃、1~10分浸漬するのが良い。

【0019】前記増感・活性化後水洗を行い、樹脂表面に導電性を与えるため、無電解めっきを行う。無電解めっき液としては、アルカリ性および中性の銅めっき液、またはアルカリ性、中性、酸性のニッケルめっき液、あるいは無電解銅ニッケルめっき液等の現在使用されている全ての無電解めっき液が使用できる。

【0020】以上の処理により無電解めっきを施された樹脂成形品は、表面導電性となるので、以下金属めっきと同様に電解めっきを施すことが出来る。

【0021】

【実施例】以下本発明の実施態様を実施例によって詳細に説明する。

【0022】実施例1

PPE/PA樹脂(三菱油化株式会社製、製品名レマロイB×528A-2)を射出成形し、150×150×3mmの平板を成形した。油污れのモデルとして潤滑油(三菱石油株式会社製、スライドウエイ68)をガーゼに含ませて、上記平板の表面に塗布し、試験片とした。この試験片を次の三工程でエッチング処理した。

【0023】

5	6
塩酸 (36% HCl)	270 ml / l
エッチング液 (キザイ株式会社製 EP-エッチング GL)	400 ml / l
水道水	330 ml
エッチング時間	5 分
エッチング温度	35℃
第二工程 (界面活性剤水溶液)	
界面活性剤 (第一工業製薬株式会社製 ノイゲン ET135)	2% 水溶液
処理時間	3 分
処理温度	40℃
第三工程 (エッチング処理液)	
塩酸 (36% HCl)	270 ml / l
エッチング液 (キザイ株式会社製 EP-エッチング GL)	400 ml / l
水道水	330 ml
エッチング時間	5 分
エッチング温度	35℃

エッチング後の試験片に表1に示した工程によって無電解めっきを施した。無電解めっき後の試験片を水洗後、硫酸50 ml / l (98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 溶液で常温、30秒間活性化を行った後、水洗を行い、電気酸性光沢硫酸銅めっき液で、銅めっき20 μm、次いで電気半光沢ニッケルめっき、電気光沢ニッケルめっきの順にニッケルめっきを各々10 μm、更に電気クロムめっき液でク\*

\* ロムめっき0.3 μmを施した。次いで、めっきを施した試験片を70℃、10時間熱風乾燥を行った。得られためっき品は光沢良好で、外観の優れたものであった。また、密着強度は2.2 kg / cmと良好であった。  
【0024】  
【表1】

表1 エッチング後の無電解メッキ工程表

No.	工程名	処 理 薬 品	処 理 条 件
1	ポストリンス	36%塩酸 50 ml	室温 1分
2	水洗		
3	触媒付与	EP-アクチGL A* 100ml / l EP-アクチGL B* 100ml / l	30℃ 3分
4	水洗		
5	触媒活性化	EP-アクセGL* 100ml / l	30℃ 3分
6	水洗		
7	化学ニッケル	EP-ナイコGL A* 100ml / l EP-ナイコGL B* 100ml / l	40℃ 3分
8	水洗		

\* キザイ株式会社製

## 【0025】実施例2

実施例1と同様に射出成形したPPE/PA樹脂平板を手の平で10往復こすり、手の脂を付着させた試験片とした。この試験片を用いて実施例1と同工程によってめ

※実施例1と同様にPPE/PA樹脂の平板を射出成形にて成形し、半分のみに実施例1と同様に油を塗布し、試験片とした。この試験片を下記条件でエッチングした後、表1の条件で無電解めっきをし、実施例1と同様に電気めっきをし、更に70℃、10時間熱風乾燥を行った。

【0027】

## 【0026】比較例1

※

(エッチング条件)

エッチング液	36% HCl	270 ml / l
	EP-エッチング GL	400 ml / l
	水道水	330 ml
エッチング時間		10分
エッチング温度		35℃

得られためっき品は、油を塗布しなかった面については光沢のある外観の優れた表面が得られたが、油を塗布した面については、殆どが膨れてしまって、外観評価に耐えるものではなかった。密着強度は油を塗布しなかった面については、 $2.5 \text{ kg/cm}^2$  と良好であったが油を塗布した面は、膨れのため評価できなかった。

【0028】比較例 2

実施例 1 と同様に油を塗布した試験片を作成した。実施例 1 の第一工程のエッチング時間 10 分とし、第三工程を省略した以外、実施例 1 と同じ方法でめっき品を得た。密着強度は場所により  $0.4 \sim 1.5 \text{ kg/cm}^2$  とばらついた。

【0029】比較例 3

\* 実施例 1 と同様に油を塗布した試験片を作成した。実施例 1 で第一工程を省略し、第三工程のエッチング時間を 10 分とした以外、実施例 1 と同じ方法でめっきを施した。化学めっきを施した時点で膨れが生じ、次工程に進めなかった。

【0030】

【発明の効果】以上述べたように、本発明を用いることによって、油汚れや手の脂等の付着のある PPE/PA 樹脂成形品についても、外観品質に優れた良好な密着強度を有するめっき品を製造することが出来、生産の不良を無くすることが出来る優れた効果を奏するものである。

\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>

C 08 L 77/00

識別記号

L Q V

片内整理番号

F I

技術表示箇所